Über o-o'-Disulfosäuren der Stilben- und Tolanreihe

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Eduard Peyer
von Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1926

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0164

Über o-o'-Disulfosäuren der Stilben- und Tolanreihe

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Eduard Peyer
von Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1926

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 3. Juni 1924.

Prof. Dr. *F. Zschokke*
Dekan.

Herrn *Eduard Peyer* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 11. Mai 1925 erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

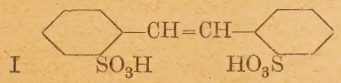
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

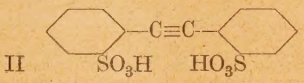
Unwesentlich veränderter Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta Vol. IX (1926) S. 929 ff.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Über o,o'-Disulfosäuren der Stilben- und Tolanreihe.

Die vorliegende Arbeit schliesst an eine Untersuchung von *P. Ruggli* und *R. E. Meyer* über Stilben-o,o'-dicarbonsäure[1]) an und beschäftigt sich mit analog gebauten o, o'-Disulfosäuren des Stilbens vom Typus I und den entsprechenden Tolanderivaten des Typus II.



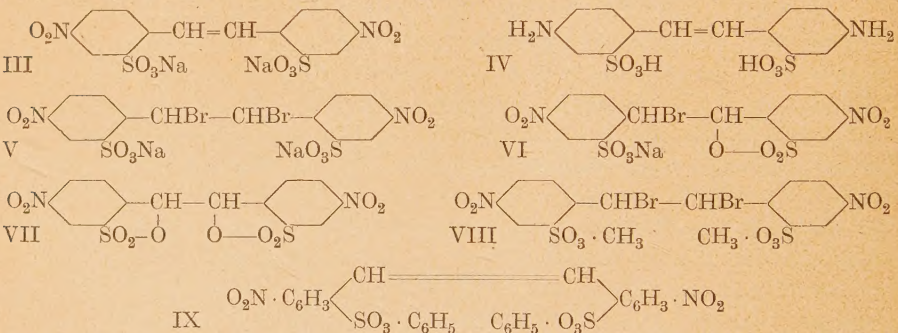


Es wurde Halogen an die Stilbendoppelbindung angelagert und geprüft, wie sich die entstandenen Dichloride bezw. Dibromide bei Versuchen zur Abspaltung von Halogenwasserstoff verhalten. Es waren hierbei drei Fälle möglich: entweder konnten sich ringförmige Verbindungen bilden, was nach den bei der Stilben-dicarbonsäure gemachten Erfahrungen am wahrscheinlichsten war, oder es konnten Tolanderivate entstehen; endlich war auch Abspaltung von Halogen als solchem unter Rückbildung der Stilbenverbindungen möglich. Die Versuche zeigten, dass auch bei den Sulfosäuren eine grosse Neigung zur Bildung lactonartiger Ringe zwischen der Sulfogruppe und dem mittelständigen Halogen besteht. Doch ist die Neigung zum Ringschluss nicht so vorherrschend wie in der Carbonsäurereihe; überhaupt ist der Reaktionsverlauf oft ein anderer, sodass es möglich war, die Tolanverbindungen herzustellen und zu untersuchen.

Die einfache Stilben-o, o'-disulfosäure (I) ist von *H. Stobbe* und *J. Mallison*[2]) mit Rücksicht auf ihr (negatives) phototropes Verhalten erwähnt, aber ihre Darstellung noch nicht beschrieben worden. Sie wurde daher aus der bekannten p, p'-Diaminoverbindung (IV) durch Eliminierung der Aminogruppen mittels der Diazoreaktion dargestellt und in Form ihres Phenylesters analysiert. Für die meisten Versuche diente jedoch die bequemer zugängliche p, p'-Dinitro-o, o'-disulfosäure in Form ihres Dinatriumsalzes (Formel III), welches durch direkte Oxydation von p-Nitrotoluol-o-sulfosäure mit Hypochlorit technisch dargestellt wird und bekanntlich zur Gewinnung von Stilbenfarbstoffen dient.

[1]) Helv. **5**, 28 (1922). [2]) B. **46**, 1234ff. (1913).

Lässt man auf dieses Dinatriumsalz (III) Brom einwirken, so scheiden sich an Stelle des erwarteten Dibromides (V) je nach den Bedingungen ringförmige Verbindungen ab, nämlich das Brom-monolacton (VI) und das schwerlösliche Dilacton (VII). Letzteres entsteht auch aus dem Brom-monolacton (VI) durch Kochen seiner wässrigen Lösung. Diese Reaktionen verlaufen aber nicht vollständig, wie das bei der analogen Dicarbonsäure annähernd der Fall ist, sondern die Mutterlaugen enthalten neben Natriumbromid noch beträchtliche Mengen weiterer Sulfosalze, deren Trennung und Reingewinnung wegen ihrer Leichtlöslichkeit auf Umwegen erfolgen musste. Als zweckmässig erwies sich die Überführung in ein schwerlösliches Kaliumsalz, das zwecks Identifizierung auf zwei Arten verestert wurde. Erhitzen mit Dimethylsulfat ergab den — auch auf anderm Wege[1]) erhaltenen — Dimethylester des Dibromids der Dinitro-stilben-disulfosäure (VIII), während durch Behandlung mit Kalilauge, Überführung in das Säurechlorid und Behandeln des letzteren mit Phenol der Diphenylester der Dinitro-stilben-disulfosäure (IX), also des Ausgangsmaterials, isoliert wurde.



Im Dimethylester-dibromid (VIII) ist das zu erwartende Dibromid abgefangen worden, und es liegt nahe, das entsprechende Natriumsalz als Zwischenprodukt bei der Bildung von Mono- und Dilacton (VI und VII) anzunehmen. Doch erwies sich das später auf anderem Wege isolierte Alkalisalz des Stilbendibromids als kochbeständig in wässriger Lösung, im Gegensatz zu der analogen Verbindung der Carbonsäurereihe. Man kann hier an stereoisomere Dibromide von verschiedener Reaktionsfähigkeit denken[2]). Die bei anderer Aufarbeitung in Form des Phenylesters isolierte Dinitro-stilben-disulfosäure ist in Anbetracht der flotten Bromaufnahme schwerlich als unangegriffenes Ausgangsmaterial zu erklären; vielmehr liess sich ihre Bildung unter gewissen Bedingungen aus dem Brom-monolacton (VI) nachweisen, wie weiter unten beschrieben wird[3]).

Es mag auch darauf hingewiesen werden, dass die Aufarbeitung und Identifizierung der Reaktionsprodukte in der vorliegenden Arbeit insofern umständlich war, als die Sulfosalze wegen ihrer grossen Löslichkeit meist in die Ester übergeführt werden mussten. Diese wiederum waren infolge ihrer relativ hohen und oft nicht ganz scharfen Zersetzungspunkte durch dieses Mittel allein nicht immer sicher zu identifizieren, besonders wenn

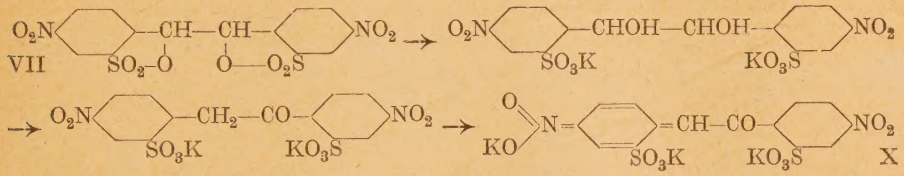
[1]) Durch Addition von Brom an den Dimethylester; vergl. weiter unten.

[2]) Vergl. z. B. *P. Pfeiffer*, B. **45**, 1810 (1912); **48**, 1048 (1915).

[3]) Sie kann auch durch Abspaltung von freiem Brom aus dem Dibromid durch Einwirkung von Kalilauge entstanden sein.

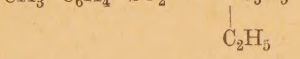
die Frage nach ihrem Stilben- oder Tolancharakter hinzukam. Es war dann meist die Heranziehung mehrerer Kriterien und Darstellung weiterer Derivate erforderlich.

Behandelt man das Dilacton (VII) mit methylalkoholischem Kali, so geht es in ein blauviolettes Salz über, das sich im Gegensatz zum schwerlöslichen Dilacton in Wasser mit tief violettroter Farbe löst und durch Fällen mit Alkohol und Äther in Form von blauvioletten bis violettschwarzen Kryställchen rein erhalten wird. In dieser Substanz liegt ein Trikaliumsalz der farbigen Iso-nitroform der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (X) vor, welches durch Aufspaltung der beiden Lactonringe und Umlagerung im Sinne der folgenden Formeln entstanden ist.



Dieses Desoxybenzoin-derivat konnte als „Acetylenhydrat" späterhin auch aus der entsprechenden Tolanverbindung durch Anlagerung von Wasser erhalten werden. Ähnliche rotviolette Färbungen hat *Borsche*[1]) bei der alkalischen Lösung von o, p-Dinitro-desoxybenzoin (Dinitrophenyl-acetophenon) beobachtet; beim Ansäuern verschwindet hier wie in unserem Fall die Färbung wieder.

Erwärmt man das Dilacton (VII) mit Pyridin, so entsteht ein charakteristisches wasserlösliches Pyridin-Additionsprodukt. Ähnliche Pyridinverbindungen wurden von einer Reihe weiterer in dieser Arbeit beschriebener Sulfoester dargestellt und entsprechen der von *Ferns* und *Lapworth*[2]) aus Toluolsulfosäure-äthylester und Pyridin erhaltenen Additionsverbindung

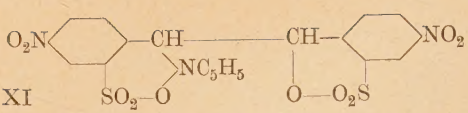


Da in unserem Dilacton ein innerer Ester vorliegt, ist seiner Pyridinverbindung die analoge Formel XI eines ringförmigen Alkyl-pyridiniumsulfonats zuzuschreiben. Beim Erwärmen mit Dimethylsulfat wird das Pyridin als Salz der Methylschwefelsäure wieder abgespalten und die zugleich freiwerdende Sulfogruppe methyliert (XII). Es reagiert also nur der eine Lactonring, während der andere bestehen bleibt[3]).

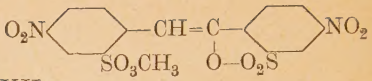
[1]) B. **42**, 611 (1909).

[2]) Soc. **101**, 278 (1912).

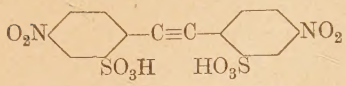
[3]) Die ausführliche Formulierung der Zwischenstufen bei dieser und einigen folgenden Reaktionen findet sich in der unverkürzten maschinenschriftlichen Fassung dieser Dissertation. Auf eine andere Reaktionserklärung von höchster Wahrscheinlichkeit sei jetzt nach Fertigstellung des Satzes nur noch kurz hingewiesen: Direkte Umlagerung der Laktone in die ungesättigten Pyridiniumsulfonate; daher die Reaktionslosigkeit des zweiten Laktonringes!



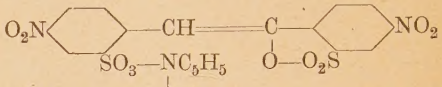
XI



XII



XIII

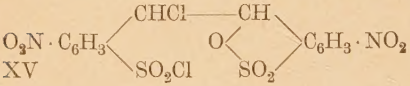


XIV

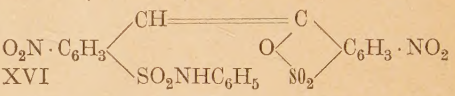
Derselbe Monomethyl-ester (XII) konnte auch aus der später erhaltenen Dinitro-tolan-disulfosäure (XIII) durch Anlagerung der einen Sulfogruppe an die Acetylenbindung (beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure) und nachfolgende Methylierung erhalten werden.

Weiter vermag dieser Monomethylester (XII) wieder eine Molekel Pyridin an die Sulfomethylgruppe anzulagern (XIV); die noch vorhandene Lactongruppe beteiligt sich, ähnlich wie beim Dilacton, nicht mehr an der Reaktion. Die Einlagerungsstelle des Pyridins konnte durch Behandlung mit Dimethylsulfat ermittelt werden, wobei der Monomethylester (XII) zurückgebildet wird; hinsichtlich genauerer Begründung sei auf S. 9 der unverkürzten Fassung verwiesen.

Über die Einwirkung von Chlor auf dinitro-stilben-disulfosaures Natrium kann kurz gesagt werden, dass sie qualitativ ähnlich wie die Bromierung verlief, indem sie ein Chlor-monolacton (analog der Formel VI) und das Dilacton (VII) ergab; doch entstand der letztere Körper hier nur in kleiner Menge. Aus dem Rückstand der Mutterlaugen wurde mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid erhalten, welchem wahrscheinlich die Formel XV zukommt, da es mit Anilin in das Sulfosäure-anilid XVI übergeht. Dieses löst sich in Alkali mit dunkelroter Farbe unter Aufspaltung des Lactonringes und Bildung eines chinoiden Isonitro-salzes (ähnlich der Formel X).



XV



XVI

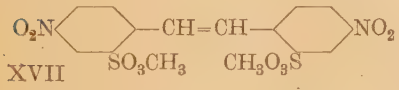
Um bei weiteren Arbeiten die Neigung zum Ringschluss zurückzudrängen, wurde nun die Bromierung der Ester der Dinitro-stilbendisulfosäure untersucht. Der bereits von *G. Green*[1]) dargestellte Phenylester erwies sich aber als ungeeignet, da er Halogen nur schwierig aufnahm. Durch längere Behandlung mit Chlor in der Wärme oder mit Brom im Druckrohr konnten zwar Halogenderivate erhalten werden, doch liess die beobachtete Bromwasserstoffentwicklung auf teilweise Substitution, wahrscheinlich in der Phenolestergruppe, schliessen.

Um eine glattere Reaktion zu erzielen, gingen wir daher zum Dimethylester (XVII) über, für welchen sich nach zahlreichen Versuchen die Darstellung durch Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit einem grossen Überschuss von Dimethylsulfat[2]) als zweckmässig erwies. Der Ester wurde durch Pyridin- und Phenylhydrazin-Additionsprodukte näher charakterisiert.

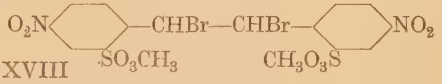
[1]) Soc. **85**, 1434 (1904).

[2]) Vergl. *F. Ullmann*, A. **327**, 117 (1903).

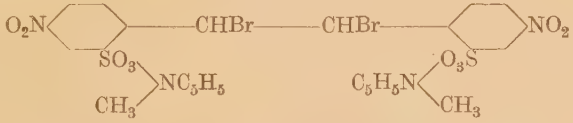
Im Gegensatz zum Phenylester nahm der Dimethylester in Nitrobenzol bei 140° die berechnete Brommenge in wenigen Minuten auf und lieferte in sehr guter Ausbeute das Esterdibromid (XVIII). Kocht man dieses mit methylalkoholischem Kali, so findet infolge der geringen Löslichkeit nur langsame Einwirkung statt, die sich auf eine Verseifung der Estergruppen beschränkt. Pyridin, welches in ähnlichen Fällen ein Mol. Halogenwasserstoff (oder freies Brom) abzuspalten pflegt, gibt mit dem Esterdibromid unter Selbsterwärmung die schön krystallisierte wasserlösliche Dipyridinverbindung XIX. Lässt man auf diese Pyridinverbindung vier Mol. wässriges Kaliumhydroxyd einwirken, so scheidet sich zunächst das Dikaliumsalz des Dibromids ab; beim Erwärmen geht es wieder in Lösung, und man erhält schliesslich ein halogenfreies Dikaliumsalz. Letzteres, sowie sämtliche daraus hergestellten Derivate (Ester usw.) sind aber nicht Tolanverbindungen, sondern erwiesen sich bei genauem Vergleich als Stilbenderivate, woraus hervorgeht, dass bei der Alkalibehandlung — wenigstens in der Hauptsache — elementares Brom abgespalten wurde. Ähnliche Erfahrungen machten wir mit den entsprechenden Chlorverbindungen. Die aus den Dichloriden erhaltenen halogenfreien Produkte unterschieden sich zwar in einigen Punkten von den Stilbenderivaten, dürften aber wohl höchstens Gemische von Stilben- und Tolanverbindungen sein.



XVII



XVIII



XIX

Schliesslich gelang es auf einem allerdings unerwarteten Wege, die p,p'-Dinitro-tolan-o,o'-disulfosäure (XIII) zu erhalten, und zwar *durch Behandlung des Brom-monolactons* (VI) *mit heisser Kalilauge.*

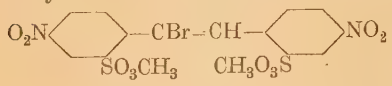
Zuvor sollen indes noch einige andere Reaktionen des Brom-monolactons kurz skizziert werden, welche zwecks Aufklärung früher erwähnter Umwandlungen untersucht wurden:

a) Einwirkung von heissem Wasser. Diese Reaktion wurde ausgeführt, um die geringe Ausbeute beim Übergang in Dilacton (VII) aufzuklären. Bei mehrstündigem Erwärmen der wässrigen Lösung auf 100° erhält man knapp die Hälfte der berechneten Menge Dilacton. Die übrige Substanz geht in eigentümlicher Reaktion in Dinitro-stilben-disulfosäure über (Erklärungsversuch unverkürzte Fassung S. 23—24).

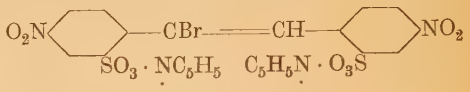
b) Einwirkung von heissem Nitrobenzol. Um zu prüfen, ob das Wasser bei der vorgenannten Reaktion eine Rolle spiele, wurde das Brom-monolacton in Nitrobenzol suspendiert langsam erwärmt. Bei 120—130° entwickelten sich Dämpfe von freiem Brom. Zugleich färbte sich die weisse Substanz gelb, entsprechend dem Übergang der einfachen Bindung in eine Doppelbindung. Isoliert wurden auch hier Dilacton (VII) und Dinitro-stilben-disulfosäure, welch letztere als Phenylester identifiziert wurde.

c) Einwirkung von Dimethylsulfat ergibt bei 150—160° keinen Ester, sondern Dilacton, welches durch Analyse und Überführung in die Pyridinverbindung identifiziert wurde.

d) Einwirkung von Pyridin führt zu einer Pyridin-Additionsverbindung, welche beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in den Ester der Dinitro-bromstilben-disulfosäure (XX) übergeht, der als solcher wie auch in Form seiner Dipyridinverbindung (XXI) analysiert wurde.

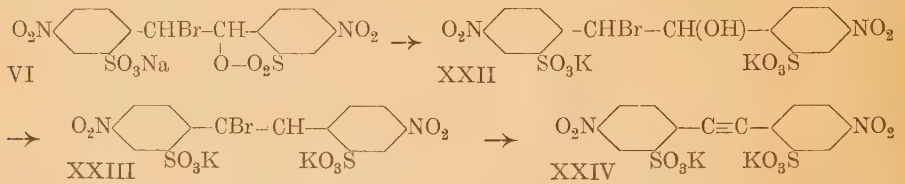


XX



XXI

e) Einwirkung von Kalilauge. Wir erwarteten hier wie in früheren Fällen, dass nach Aufspaltung des Lactonringes die entstehende Mittelgruppe — CHBr · CH(OH) — unter Abspaltung von Bromwasserstoff die Desoxybenzoingruppe — CH = C(OH) — bezw. — CH_2 · CO — ergeben würde. Statt dessen wurde aber die gesuchte Dinitro-tolan-disulfosäure in Form ihres Dikaliumsalzes erhalten. Dies weist darauf hin, dass nach Öffnung des Lactonringes die Mittelgruppe nicht zunächst Bromwasserstoff, sondern Wasser abgespalten hat (Formeln VI → XXII → XXIII), wie das bei sekundären Alkoholen der Stilbenreihe leicht eintritt. Das Monobromstilben-derivat (XXIII) geht dann bei weiterer Einwirkung des überschüssigen Alkalis unter Bromwasserstoff-abspaltung in dinitro-tolan-disulfosaures Kalium (XXIV) über, aus welchem die freie Dinitro-tolan-disulfosäure in gelben Blättchen gewonnen wird.



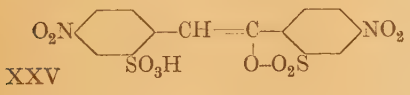
Vielleicht findet die Bildung des Bromstilbens (XXIII) auch durch direkte Umlagerung des Brom-monolactons (VI) statt, ohne die Zwischenstufe XXII zu durchlaufen.

Um die Konstitution der Dinitro-tolan-disulfosäure (XIII) zu beweisen, war der Nachweis erforderlich, dass sie verschieden ist von der Dinitro-stilben- und Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure, sowie dass keine Lactonsäure vorliegt. Letztere Möglichkeit wird dadurch ausgeschlossen, dass sie mit kalter, verdünnter Natronlauge zweibasisch titrierbar ist.

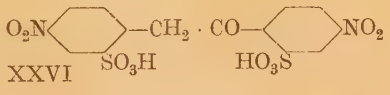
Der Unterschied gegenüber der Stilbenverbindung geht aus folgenden Tatsachen hervor: Bei der beschriebenen Bildungsreaktion kann unter den genannten Bedingungen kein Stilben entstehen, zumal die Verbindung XXIII als Zwischenprodukt auftritt; Verbindungen dieses Typus haben bisher stets zu Tolanderivaten geführt. Die Methylester der Stilben- und Tolanreihe zeigen eine Schmelzpunktsverschiedenheit

von über 20°, die Methylester von 8°. Die Tolanderivate zeichnen sich durch grössere Löslichkeit aus und sind in der Regel farbschwächer als die Stilbene.

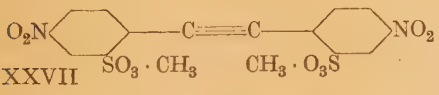
Beim Erhitzen lagert sich die Dinitro-tolan-disulfosäure in Spuren schon von 130° an, rasch dagegen beim Schmelzen (190—195°) in das Lacton der Enolform der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (XXV) um, welches mit methylalkoholischem Kali in das blauviolette Trikaliumsalz der Isonitroform der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (X) übergeht, welches bereits aus dem Dilacton (VII) durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali erhalten worden war. Die genannte Lactonsäure wurde in Form ihres Methylesters (XII) analysiert; er erwies sich als identisch mit dem Ester, welcher durch aufeinanderfolgende Behandlung des Dilactons (VII) mit Pyridin und Dimethylsulfat erhalten werden konnte (vergleiche S. 7). Derselbe Ester (XII) bildet sich auch beim Erwärmen der Dinitro-tolan-disulfosäure mit Schwefelsäure und nachfolgender Veresterung der hierbei gebildeten Lactonsäure.



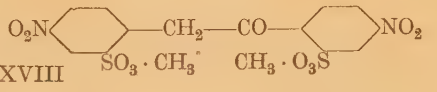
XXV



XXVI



XXVII



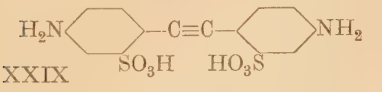
XXVIII

Ein charakteristischer Unterschied der Derivate der Dinitro-tolan-disulfosäure (XIII) gegenüber denjenigen der um eine Molekel Wasser reichern Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (XXVI) liegt im Verhalten gegen Alkali. Letztere geben mit überschüssigem Alkali (der Ester erst beim Erwärmen) eine intensive Violettfärbung, welche auf der Bildung von Isonitro-salzen des Typus X beruht. Die p,p'-Dinitro-tolan-disulfosäure, ihre Salze und Ester geben keine Spur einer Violettfärbung, da der zur Umlagerung in eine Isonitroform erforderliche Wasserstoff an der Mittelgruppe fehlt. Hat man aber die Dinitro-tolan-disulfosäure durch genügend starkes Erhitzen in die Lactonsäure XXV umgewandelt, so tritt nunmehr die Violettfärbung mit Alkali auf, weil diese Lactonsäure der (Enol-) Desoxybenzoingruppe angehört.

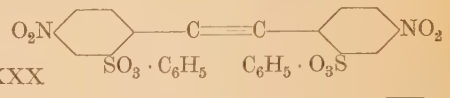
Die Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure ist minutenlang beständig gegen neutrales[1]), d. h. Magnesiumsulfat enthaltendes Permanganat, während dieses Reagens von der Stilben- und Tolanverbindung fast momentan entfärbt wird.

[1]) Alkalisches Permanganat ist ungeeignet, weil schon das Alkali mit Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure die erwähnte violettrote Färbung hervorruft (Isonitrosalz), welche natürlich nicht verschwindet.

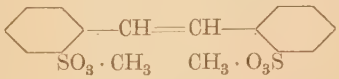
Behandelt man Dinitro-tolan-disulfosäure mit Phosphorpentachlorid, so erhält man ein Sulfochlorid, welches durch Behandeln mit Phenol in den entsprechenden Diphenylester (XXX) übergeht.



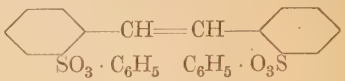
XXIX



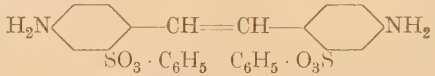
XXX



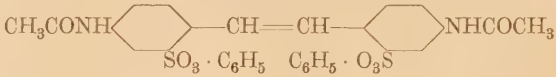
XXXI



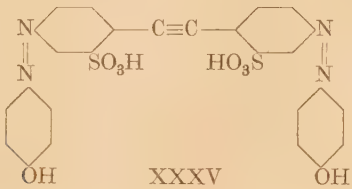
XXXII



XXXIII



XXXIV



XXXV

Durch Reduktion der Dinitro-tolan-disulfosäure entsteht die Diamino-tolan-disulfosäure. Das Kaliumsalz ihrer ebenfalls dargestellten Diacetylverbindung zeigt im Gegensatz zu der entsprechenden Stilbenverbindung[1]) völlig negatives phototropes Verhalten.

Durch Diazotieren der Diaminotolan-disulfosäure und Kuppeln mit Phenol wurde das „Brillantgelb der Tolanreihe" (XXXV) dargestellt, das Baumwolle direkt in gelben Tönen anfärbt und auch auf Wolle und Seide aufzieht. Mit Alkali geht die Farbe wie bei seinem Vorbild in rot über. Gegen Mineralsäuren ist es aber viel beständiger als sein Stilbenanaloges: der Umschlag in blau tritt erst bei Verwendung bedeutend stärkerer Säure ein. — Im Einklang mit den bisher gemachten Erfahrungen, dass die dreifache Bindung ein schwächeres Chromophor darstellt als die Aethylenbindung[2]), besitzt der Farbstoff eine heller gelbe Nuance als das Brillantgelb der Stilbenreihe.

Zum Schlusse sei noch auf einige im Verlauf der Arbeit hergestellte Stilbenderivate hingewiesen, welche im experimentellen Teil beschrieben sind; es sind dies der Dimethylester (XXXI) und Diphenylester (XXXII) der unsubstituierten Stilben-o, o'-disulfosäure, der Diamino-stilbendisulfosäure-diphenylester[3]) (XXXIII) und der Diacetamino-stilbendisulfosäure-diphenylester (XXXIV).

Den Direktionen der *Gesellschaft für Chemische Industrie* und der Firma *J. R. Geigy* in Basel spreche ich für die freundliche Überlassung grösserer Mengen Ausgangsmaterial meinen verbindlichsten Dank aus.

[1]) *Stobbe & Mallison*, B. **46**, 1226 (1913).
[2]) Georgievics: „Farbe und Konstitution bei Farbstoffen" S. 7.
[3]) Die freie Diamino-stilben-disulfosäure ist technisches Produkt.

Experimentelles.

Einwirkung von Brom auf p,p'-Dinitro-stilben-o,o'-disulfosaures Natrium: Dilacton (Formel VII) und Brom-monolacton (Formel VI).

Das Ausgangsmaterial haben wir teils nach dem D. R. P. 106961[1]) dargestellt, teils wurde es uns von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel freundlichst zur Verfügung gestellt.

Dilacton (VII): 60 gr Dinatriumsalz werden in 1 Liter warmem Wasser gelöst und nach Erkalten mit 20 gr Brom versetzt, das beim Umschwenken bald aufgenommen wird. Nach Stehen über Nacht wird ohne Rücksicht auf den ausgeschiedenen Niederschlag von Brom-monolacton drei bis vier Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt, worauf der Niederschlag aus reinem Dilacton besteht, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 11 gr = 20% d. Th.

Das Dilacton ist in Wasser fast unlöslich; auch in organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich. Aus kochendem Eisessig wird es in farblosen Kryställchen erhalten; Zersetzungspunkt etwa 290° (rasch erhitzt, vorher Dunkelfärbung). Auch heisse konz. Salpetersäure löst die Substanz; beim Verdünnen mit Wasser krystallisiert sie unverändert aus.

0,3762 gr Subst. gaben 21,7 cm³ N_2 (17°, 745 mm)
0,1917 gr Subst. gaben 0,2073 gr $BaSO_4$

$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2$	Ber. N 6,54	S 14,97%
	Gef. „ 6,53	„ 14,85%

Brom-monolacton (Formel VI). Dasselbe wird auf ähnliche Weise, aber in konzentrierterer Lösung und bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur gewonnen. 30 gr dinitro-stilben-disulfosaures Natrium werden in 150 cm³ heissem Wasser gelöst und nach Erkalten auf 55—58° auf einmal mit 12,25 gr Brom versetzt. Bei kräftigem Umschwenken wird das Brom in wenigen Minuten aufgenommen; es scheiden sich verfilzte Nadeln aus, welche nach Kühlen mit Eis abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet werden. Ausbeute 20 gr.

Das Brom-monolacton (Mono-natriumsalz) ist im Gegensatz zum Dilacton wasserlöslich; es kann aus Wasser von 60° rasch umkrystallisiert werden. Zersetzungspunkt 234—237° bei raschem Erhitzen.

0,2696 gr Subst. gaben 0,0973 gr AgBr
0,2289 gr Subst. gaben 0,0285 gr Na_2SO_4

$C_{14}H_8O_{10}N_2BrS_2Na$	Ber. Br 15,05	Na 4,33%
	Gef. „ 15,36	„ 4,03%

Erhitzt man die Lösung des Brom-monolactons über 65°, so scheidet sich das Dilacton aus. Da hierbei aus 15 gr Brom-monolacton 6.2 gr Dilacton erhalten werden, ist die Isolierung des Brom-monolactons auch bei der Darstellung von Dilacton zweckmässig.

[1]) Frdl. **5**, 54.

Andere Umsetzungen des Brom-monolactons werden weiter unten beschrieben.

Die nach Abfiltrieren der oben genannten Lactone verbleibenden Mutterlaugen enthielten noch wesentliche Mengen von Sulfosalzen, die nach Prüfung verschiedener Methoden folgendermassen aufgearbeitet wurden: Nach weitgehendem Eindampfen wurde mit Kaliumacetat ein relativ schwerer lösliches Kaliumsalz gefällt, welches aus Wasser umkrystallisiert werden konnte. Nach Erwärmen mit Dimethylsulfat auf 150—160° fielen beim Erkalten Krystalle aus, die mit Alkohol gewaschen und wiederholt aus Acetylen-tetrachlorid umkrystallisiert, zwischen 240 und 244° unter Zersetzung schmolzen und nach Analyse und Mischprobe mit dem später zu beschreibenden Dibromid des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylesters identisch waren (Formel VIII).

0,2076 gr Subst. gaben 8,30 cm³ N_2 (10,5°, 735 mm)
0,2407 gr Subst. gaben 0,1416 gr AgBr

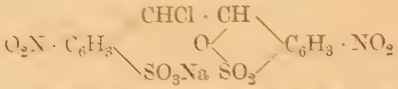
$C_{16}H_{14}O_{10}N_2S_2Br_2$	Ber. N 4,53	Br 25,86%
	Gef. „ 4,60	„ 25,29%

Auch die Di-pyridin-verbindungen dieser Ester waren nach Schmelzpunkt und Analyse identisch.

Ein anderes Mal wurde die eingedampfte Mutterlauge mit 50-proz. Kalilauge gefällt, mit Phosphorpentachlorid in ein Sulfochlorid übergeführt und dieses mit Phenol verestert, wobei der Phenylester der (trans-)Dinitro-stilben-disulfosäure erhalten wurde.

Einwirkung von Chlor auf dinitro-stilben-disulfosaures Natrium: Chlor-monolacton und Dilacton.

Chlor-monolacton.



5 gr dinitro-stilben-disulfosaures Natrium wurden in 20 cm³ warmem Wasser gelöst, und nach Erkalten auf 55—58° wurde etwa 15 Minuten lang Chlor eingeleitet. Beim Stehen fielen farblose verfilzte Krystalle aus, welche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Die Substanz ist etwas leichter löslich als die entsprechende Bromverbindung.

$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2ClNa$	Ber. S 13,17	Cl 7,29	Na 4,72%
	Gef. „ 12,99	„ 7,17	„ 4,25%

Beim Behandeln mit überschüssiger Kalilauge geht das Chlor-monolacton in ein gelbes Salz, offenbar das Kaliumsalz der Dinitro-tolan-disulfosäure, über.

Bei einem andern Chlorierungsversuch wurden 24 gr dinitro-stilben-disulfosaures Natrium in 250 cm³ heissem Wasser eine Stunde chloriert und weitere zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei nur 0,5 gr Dilacton (VII) ausfielen, welche mit dem beim Bromierungsversuch erhaltenen Produkt identisch waren.

Halogenierung des Dinitro-stilben-disulfosäure-diphenylesters.

Der Diphenylester wurde aus dem Natriumsalz über das Sulfochlorid und durch Behandlung des letzteren mit Phenol nach *Green*[1]

[1]) Soc. **85**, 1434 (1904).

dargestellt. Die als Hauptprodukt entstehende Transform nahm in heissem Eisessig keine merklichen Mengen Brom auf. Von den zahlreichen Halogenierungsversuchen (vergl. unverk. Fassung) soll nur eine Chlorierung hier wiedergegeben werden.

4 gr Diphenylester wurden in 40 cm^3 Acetylen-tetrachlorid heiss gelöst und während 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad trockenes Chlorgas eingeleitet. Nach Erkalten und Versetzen mit dem gleichen Volum Äther fiel das Reaktionsprodukt als hellgelbes Krystallpulver aus, welches nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 220° schmolz.

0,2190 gr Subst. gaben 8,9 cm^3 N_2 (21°, 749 mm)
0,1537 gr Subst. gaben 0,1096 gr $BaSO_4$
0,2129 gr Subst. gaben 0,0976 gr AgCl

$C_{26}H_{18}O_{10}N_2S_2Cl_2$ Ber. N 4,29 S 9,81 Cl 10,85%
Gef. „ 4,53 „ 9,80 „ 11,34%

Ob das Chlor in der Mittelgruppe oder in den Phenolkernen steht, wurde nicht bewiesen, da sich inzwischen der Methylester als geeigneteres Untersuchungsobjekt erwiesen hatte.

p,p'-Dinitro-stilben-o,o'-disulfosäure-dimethylester (Formel XVII).

30 gr dinitro-stilben-disulfosaures Natrium werden mit 80 cm^3 Dimethylsulfat während zwei Stunden auf 150—160° erhitzt. Indem das Salz in Lösung geht, scheidet sich allmählich der Dimethylester ab. Man lässt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit Alkohol und digeriert kurz mit heissem Wasser, um Salze zu lösen. Nach nochmaligem Auswaschen mit Alkohol beträgt die Ausbeute etwa 95% d. Th.

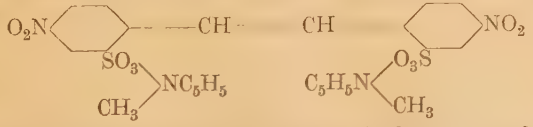
Für präparative Zwecke ist das Produkt genügend rein; zur Analyse wurde es mehrfach durch Eintragen in siedendes Acetylen-tetrachlorid, Filtrieren und rasches Abkühlen umkrystallisiert. Der Zersetzungspunkt liegt scharf, aber nicht ganz konstant bei Temperaturen zwischen 249 und 257°.

4,048 mgr Subst. gaben 6,185 mgr CO_2 und 1,05 mgr H_2O
0,1687 gr Subst. gaben 9,05 cm^3 N_2 (13°, 728 mm)
0,2321 gr Subst. gaben 0,2397 gr $BaSO_4$

$C_{16}H_{14}O_{10}N_2S_2$ Ber. C 41,91 H 3,08 N 6,11 S 13,99%
Gef. „ 41,68 „ 2,90 „ 6,04 „ 14,12%

Der Ester ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich, leichter in Nitrobenzol, wird aber davon in der Hitze unter Schwärzung teilweise zersetzt. Mit Pyridin oder Phenylhydrazin geht er in die folgenden Verbindungen über.

Dipyridin-verbindung des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylesters.



10 gr Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylester werden mit 10 cm^3 Pyridin verrührt, wobei von selbst eine lebhafte Reaktion einsetzt.

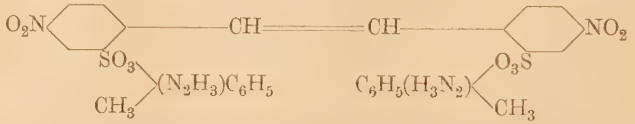
Der entstandene dicke Krystallbrei wird durch Aufkochen mit 350 cm³ Alkohol gelöst. Aus der filtrierten Lösung krystallisieren beim Erkalten 10 gr lange spiessige Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol (ca. 30 cm³ auf 1 gr) als rein gelbe Krystalle vom Smp. 259—261° erhalten werden.

0,1543 gr Subst. gaben 12,45 cm³ N_2 (13°, 732 mm)
0,1862 gr Subst. gaben 0,1437 gr $BaSO_4$

$C_{26}H_{24}O_{10}N_4S_2$ Ber. N 9.09 S 10,40%
Gef. „ 9,14 „ 10,60%

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser. Wird die wässrige, nicht zu verdünnte Lösung mit Natron- oder Kalilauge versetzt, so krystallisieren die entsprechenden Salze der Dinitro-stilben-disulfosäure aus. Beim Erwärmen mit Dimethylsulfat wird der Dimethylester zurückgebildet.

Phenylhydrazin-verbindung des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylesters.



5 gr Ester werden mit 8,5 gr Phenylhydrazin langsam bis zum Eintritt der Reaktion erwärmt. Der entstehende Krystallbrei wird in Alkohol gelöst, und die beim Erkalten ausfallenden Nädelchen werden noch mehrmals aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert.

0,2058 gr Subst. gaben 22,9 cm³ N_2 (13,5°, 729 mm)

$C_{28}H_{30}O_{10}N_6S_2$ Ber. N 12,46%
Gef. „ 12,51%

Die gelbe Substanz ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Dibromid des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylesters (Formel XVIII).

10 gr Dimethylester werden mit 40 cm³ Nitrobenzol auf 150—160° erhitzt und innerhalb zehn Minuten 2,5 bis 3 cm³ Brom zugetropft, wobei der anfänglich noch ungelöste Anteil des Esters in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisiert das Dibromid als schwach gelbes sandiges Pulver aus, das zur Analyse wiederholt aus Acetylen-tetrachlorid und Nitrobenzol umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute beträgt etwa 10 gr.

0,2568 gr Subst. gaben 10,25 cm³ N_2 (16°, 747 mm)
0,2060 gr Subst. gaben 0,1540 gr $BaSO_4$
0,2270 gr Subst. gaben 0,1688 gr $BaSO_4$
0,2000 gr Subst. gaben 0,1209 gr AgBr

$C_{16}H_{14}O_{10}N_2S_2Br_2$ Ber. N 4,53 S 10,37 Br 25,86%
Gef. „ 4,55 „ 10,27; 10,21 „ 25,73%

Der Zersetzungspunkt liegt bei 245—250°; vorher tritt Sintern und Bräunung ein. Beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali erhält man ein wasserlösliches bromhaltiges Salz neben unverändertem Ester. Beim Erwärmen des Salzes mit Dimethylsulfat wird wieder der Dibromid-ester zurückerhalten.

Pyridinverbindung des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylester-dibromids (Formel XIX).

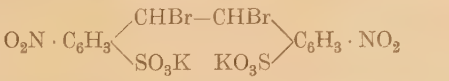
Das Ester-dibromid wird mit der anderthalbfachen Menge reinen Pyridins verrührt, wobei unter Selbsterwärmung Reaktion eintritt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt durch Absaugen vom überschüssigen Pyridin getrennt, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute entspricht dem Gewicht des Ausgangsmaterials. Beim Erhitzen der schwach gelben Krystalle tritt bei 198° Sintern und stärkere Gelbfärbung auf; der Schmelzpunkt wurde scharf, aber nicht ganz gleichmässig zwischen 203° und 214° beobachtet (meist 207°).

0,1788 gr Subst. gaben 11,4 cm³ N_2 (12°, 739 mm)
0,2393 gr Subst. gaben 15,4 cm³ N_2 (13°, 739 mm)
0,1414 gr Subst. gaben 0,0869 gr $BaSO_4$
0,2000 gr Subst. gaben 0,0875 gr AgBr

$C_{16}H_{14}O_{10}N_2S_2Br_2 + 2C_5H_5N$ Ber. N 7,22 S 8,26 Br 20,59%
Gef. „ 7,33; 7,36 „ 8,44 „ 20,75%

Erhitzen mit Dimethylsulfat liefert den Dimethylester des Dibromids zurück. Kurzes Erwärmen mit Chlorsulfonsäure auf 110° ergab ein Sulfochlorid, aus welchem ein nicht näher untersuchtes Anilid vom Smp. 255° erhalten wurde.

Einwirkung von Kali auf die Pyridinverbindung des Ester-dibromids; Dikaliumsalz des Dibromids der Dinitro-stilben-disulfosäure



10 gr Pyridinderivat (voriges Präparat) werden in 100 cm³ Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur eine Lösung von 1,66 gr Ätzkali (= etwas über **zwei Mol.**) in 50 cm³ Wasser zugegeben. Augenblicklich beginnt die Ausscheidung des fast farblosen, prächtig krystallisierten Dikaliumsalzes, welche durch Eiskühlung vervollständigt wird. Nach dem Absaugen werden die Krystalle aus Wasser in Gegenwart von Tierkohle unkrystallisiert.

0,7320 gr Subst. gaben 27,5 cm³ N_2 (15°, 743 mm)
0,2103 gr Subst. gaben 0,1184 gr AgBr
0,1917 gr Subst. gaben 0,0511 gr K_2SO_4

$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2Br_2K_2$ Ber. N 4,21 Br 23,99 K 11,74%
Gef. „ 4,29 „ 23,96 „ 11,96%

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde keine Trübung (Dilacton) beobachtet; auch die Abwesenheit von Brom-ionen zeigte, dass die erwartete Abspaltung von Kaliumbromid nicht einmal in Spuren erfolgt war.

Versuch mit 4 Mol. Kali: Lässt man bei dem soeben beschriebenen Versuch anstatt zwei Mol. vier Mol. Ätzkali auf die Pyridinverbindung wirken, so fällt zunächst in der Kälte wieder das erwähnte Dikaliumsalz aus, das beim Erwärmen auf 70° wieder in Lösung geht. Bei weiterem Erwärmen auf 90° wird die Lösung rötlichbraun und reagiert neutral. Beim Erkalten scheiden sich hellbraune Blättchen eines Dikaliumsalzes ab, das aus Wasser umkrystallisiert wird.

Das Produkt war halogenfrei und ungesättigt. Nach seinem Kaliumgehalt (gef. 15,20% K) konnte es sich von der Dinitro-stilben- oder -tolan-disulfosäure (K-gehalt 15,44 bezw. 15,50%) ableiten. Es wurde weiterhin in das in gelben Nadeln krystallisierende Silbersalz übergeführt (gef. Ag 33,15%; ber. 33,50 bezw. 33,61%). Da weitere

Analysen keine Entscheidung zwischen einer Stilben- und Tolanverbindung bringen konnten, wurde versucht, charakteristischere Derivate zum Vergleich aus dem Kaliumsalz zu erhalten:

a) Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung bei 45° gab farblose Nadeln, deren Kaliumbestimmung auf das Monokaliumsalz des Brom-monolactons (analog Formel VI) stimmte.

b) Überführung in den Diphenylester (über das Sulfochlorid) und den Dimethylester (mit Dimethylsulfat) sowie dessen Pyridinverbindung ergab Substanzen, welche sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe nicht von den Derivaten der Dinitro-stilbendisulfosäure unterschieden, so dass die Einwirkung des Kalis offenbar in einer Abspaltung von elementarem Brom besteht.

Dichlorid des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylesters
(analog Formel XVIII).

10 gr Dimethylester werden mit 40 cm³ Nitrobenzol zum gelinden Sieden erhitzt, wobei die Hauptmenge in Lösung geht. Darauf wird der Kolben in ein Ölbad von 170—180° getaucht und ein lebhafter Chlorstrom hindurchgeleitet. Das Einleitungsrohr muss am Ende erweitert sein, um ein Verstopfen zu verhüten. Nach 2½ bis 3 Stunden ist die Lösung klar geworden; beim Abkühlen scheidet sich das Dichlorid aus und wird nach dem Absaugen durch Waschen mit Alkohol und Äther vom anhaftenden Nitrobenzol befreit. Zur Analyse wurde das Produkt mehrmals aus Acetylentetrachlorid umkrystallisiert und dabei in gelblichen Kryställchen vom Zersetzungspunkt 252° erhalten.

0,1874 gr Subst. gaben 8,7 cm³ N_2 (15°, 743 mm)
0,1804 gr Subst. gaben 0,1586 gr $BaSO_4$
0,1558 gr Subst. gaben 0,0848 gr AgCl

$C_{16}H_{14}O_{10}N_2S_2Cl_2$	Ber. N 5,29	S 12,12	Cl 13,40%
	Gef. „ 5,29	„ 12,07	„ 13,46%

Bei den ersten Chlorierungsversuchen erhielten wir bisweilen an Stelle des Esterdichlorids teilweise oder ganz wasserlösliche Verbindungen. Es zeigte sich, dass dies einem Verseifungsprozess zuzuschreiben ist, welchen man durch sorgfältige Trocknung der Materialien vermeiden kann. Zum Trocknen des Esters genügt zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad und Erkalten im Exsikkator.

Das Ester-dichlorid ist leicht löslich in heissem Nitrobenzol, weniger leicht in Acetylen-tetrachlorid.

Pyridinverbindung des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylester-dichlorides.

2 gr Ester-dichlorid werden mit 5 cm³ Pyridin verrührt und nach Eintritt der spontanen Reaktion noch 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die erkaltete Masse wird abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet blassgelbe Nadeln, welche zwischen 247 und 250° schmelzen.

0,3822 gr Subst. gaben 27,6 cm³ N_2 (11°, 743 mm)
0,1820 gr Subst. gaben 0,1305 gr $BaSO_4$
0,2105 gr Subst. gaben 0,0884 gr AgCl

$C_{26}H_{24}O_{10}N_4S_2Cl_2$	Ber. N 8,15	S 9,33	Cl 10,32%
$(C_{16}H_{14}O_{10}N_2S_2Cl_2 + 2C_5H_5N)$	Gef. „ 8,37	„ 9,85	„ 10,39%

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und wird schon durch kaltes Alkali in die entsprechenden Alkalisalze der Dichlorid-disulfosäure übergeführt.

Einwirkung von Kali auf die Pyridinverbindung des Ester-dichlorids.

Dikaliumsalz $O_2N \cdot C_6H_3 \langle {CHCl - CHCl \atop SO_3K \quad KO_3S} \rangle C_6H_3 \cdot NO_2$

2 gr Pyridinderivat wurden in 10 cm^3 warmem Wasser gelöst und nach Erkalten mit 0,33 gr Ätzkali (zwei Mol.) in 10 cm^3 Wasser versetzt. Das ausfallende fast farblose Salz wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert.

0,2127 gr Subst. gaben 0,1762 gr $BaSO_4$
0,1384 gr Subst. gaben 0,0697 gr AgCl

$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2Cl_2K_2$	Ber. S 11,10	Cl 12,28%
	Gef. „ 11,38	„ 12,46%

Verwendet man vier Mol. Ätzkali und erwärmt einige Minuten auf 90° bis zur neutralen Reaktion, so fällt beim Erkalten ein halogenfreies ungesättigtes Dikaliumsalz aus, das durch Umkrystallisieren aus Wasser in gelben schimmernden Blättchen erhalten wird. Es könnte nach seiner Bildung dinitro-tolan-disulfosaures Kalium sein, zeigt auch grössere Lichtempfindlichkeit (Farbvertiefung) als die Stilbenverbindung; doch sind die Unterschiede in den Schmelzpunkten der folgenden Derivate so gering gegenüber denen der reinen Stilbenderivate, dass es sich wahrscheinlich um Gemische von Stilben- und Tolanverbindungen handelt, indem das Chlor teilweise als solches, teilweise als Chlorwasserstoff abgespalten wurde.

a) Phenylester: Erwärmen des Kaliumsalzes mit Chlorsulfonsäure auf 90—95°, Eintragen in Eiswasser und Umsatz des Sulfochlorids mit Phenol (bei 60° in Gegenwart von Pyridin und etwas konz. Kalilauge) gab einen Phenylester vom Smp. 192,5 bis 193°. Dass derselbe mit Dinitro-stilben-disulfosäure-diphenylester (Smp. 192,5 bis 193°) keine Depression gab, ist bekanntlich in der Stilben-Tolan-Reihe nicht beweisend (Mischkrystallbildung).

b) Der mit Dimethylsulfat erhaltene Methylester schmolz bei 240—241° (Zersetzung); reiner Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylester zersetzt sich etwas wechselnd zwischen 249 und 257°.

c) Das mit Brom in Nitrobenzol bei 140—150° erhaltene Dibromid des Dimethylesters schmolz nach Umkrystallisieren aus Acetylen-tetrachlorid bei 238°, die reine Stilbenverbindung bei 245—250°, die Mischprobe bei 239°.

d) Die Pyridinverbindung dieses Ester-dibromids zersetzte sich bei 223° (vorher Sintern), die reine Stilbenverbindung bei ca. 207°, Mischprobe 210—211°.

Im folgenden werden die Umsetzungen des am Anfang des exp. Teiles beschriebenen Brom-monolactons (Formel VI) ausgeführt.

Dimethylester der p, p′-Dinitro-μ-bromstilben-o,o′-disulfosäure (Formel XX).

5 gr Brom-monolacton (Formel VI) wurden mit 5 cm^3 Pyridin unter andauerndem Rühren erwärmt und nach eingetretener Reaktion noch 15 Minuten auf dem Wasserbad stehen gelassen. Nach Verdünnen mit Aceton wurden 4 gr eines schwachgelben Salzes erhalten, das mit 60 cm^3 Dimethylsulfat auf 170—180° erwärmt wurde. Nach Erkalten wurde der Ester mit Alkohol ausgefällt und aus Acetylen-tetrachlorid umkrystallisiert. Er bildet blassgelbe Krystalle, welche, aus heissem Chloroform und Aceton mit Alkohol gefällt, den Smp. 204° zeigen.

0,1171 gr Subst. gaben 5,35 cm^3 N_2 (14°, 748 mm)
0,1130 gr Subst. gaben 0,0987 gr $BaSO_4$
0,1509 gr Subst. gaben 0,0506 gr AgBr

$C_{16}H_{13}O_{10}N_2S_2Br$	Ber. N 5,22	S 11,93	Br 14,88%
	Gef. „ 5,26	„ 12,00	„ 14,26%

Der Ester gibt mit 2 Mol. Pyridin wieder ein Additionsprodukt. Dieses geht bei Einwirkung kalter Kalilauge teilweise in das entsprechende Kaliumsalz über, doch findet hierbei auch eine teilweise Abspaltung von Bromwasserstoff aus der Mittelgruppe statt.

Dinitro-tolan-disulfosaures Kalium (Formel XXIV).

30 gr Brom-monolacton (Formel VI) werden in 500 cm³ Wasser von 60—70° gelöst und mit 100 cm³ 50-proz. wässriger Kalilauge (d. h. einem grossen Überschuss) versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelrot unter Ausscheidung eines durch Verunreinigungen meist grün gefärbten Salzes, das nach Kühlung mit Eis durch ein Stoffilter abgesaugt wird. Aus der zwölffachen Menge Wasser umkrystallisiert, bildet es bräunlichgelbe Nadeln. Ausbeute an umkrystallisiertem Salz 20 gr.

0,1796 gr Subst. gaben 8,55 cm³ N_2 (11°, 737 mm)
0,1779 gr Subst. gaben 0,1624 gr $BaSO_4$
0,2020 gr Subst. gaben 0,1902 gr $BaSO_4$
0,1874 gr Subst. gaben 0,0634 gr K_2SO_4

$C_{14}H_6O_{10}N_2S_2K_2$	Ber. N 5,55	S 12,71		K 15,47%
	Gef. „ 5,47	„ 12,54; 12,90		„ 15,18%

Das Salz ist bedeutend leichter löslich in Wasser als das entsprechende Stilbenderivat; ein Teil löst sich bei 17° in 85 Teilen Wasser, während das Stilbensalz 286 Teile Wasser erfordert. Ausserdem unterscheidet sich das Tolansalz vom Stilbensalz durch grössere Lichtempfindlichkeit; es wird grünstichig. Von dem um eine Molekel Wasser reicheren Dikaliumsalz der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure unterscheidet es sich dadurch, dass es mit verd. Natronlauge weder kalt noch kochend eine Färbung gibt.

p,p'-Dinitro-tolan-o,o'-disulfosäure (Formel XIII).

5 gr des vorbeschriebenen Kaliumsalzes werden in 60 cm³ heissem Wasser gelöst und mit 100 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Die beim Abkühlen ausgeschiedene Säure enthält noch wesentliche Mengen Kaliumsalz; sie wird daher nochmals in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und wieder mit Säure gefällt. Alsdann ist sie aschefrei, wird aber zur Sicherheit nochmals aus ganz wenig Wasser umgefällt. Bei langsamem Erkalten krystallisiert sie in gelben flachen Nadeln, bei raschem Abkühlen meist in Blättchen. Sie ist spielend leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Im Vakuum über Ätzkalk und Schwefelsäure aufbewahrt, ist sie völlig halogenfrei. Am Licht nimmt sie oberflächlich eine dunklere (mehr olivbraune) Farbe an. Ein 12 Tage im Exsikkator aufbewahrtes Präparat war hygroskopisch und zeigte die Zusammensetzung eines Pentahydrats.

20,370 mgr Subst. gaben 24,880 mgr CO_2 und 6,710 mgr H_2O
6,060 mgr Subst. gaben 0,325 cm³ N_2 (19°, 722 mm)
22,560 mgr Subst. gaben 20,690 mgr $BaSO_4$

$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2 + 5H_2O$	Ber. C 32,43	H 3,47	N 5,41	S 12,35%
	Gef. „ 32,74	„ 3,62	„ 5,96	„ 12,60%

Ein bei 110—120° getrocknetes Präparat enthielt 2 Molekeln Krystallwasser:

0,1468 gr Subst. gaben 8,02 cm³ N_2 (13°, 735 mm)
0,2553 gr Subst. gaben 0,2587 gr $BaSO_4$
0,3100 gr Subst. gaben 0,3122 gr $BaSO_4$

$C_{14}H_8O_{10}N_2S_2 + 2H_2O$ Ber. N 6,03 S 13,81%
Gef. „ 6,21 „ 13,83; 13,92%

0,3886 gr Subst. brauchten zur Neutralisation 16,73 cm³ 0,1-n. NaOH (ber. 16,74 cm³).

0,3055 gr Subst. verbrauchten 13,20 cm³ 0,1-n. NaOH (ber. 13,16 cm³).

Mit Alkali gibt die Säure keine Farbreaktion (Unterschied von der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure). Permanganat-Soda wird fast momentan entfärbt. Will man auch hier den Unterschied gegenüber der Desoxybenzoinverbindung erkennen, so muss man — wegen der mit Alkali eintretenden Färbung der Desoxybenzoinverbindung — mit neutralem, d. h. magnesiumsulfat-haltigem Permanganat arbeiten. Beim Tolanderivat tritt fast momentan, beim Desoxybenzoinderivat nach etwa 2 Min. Entfärbung ein.

Beim Erhitzen über 120° beginnt die Dinitro-tolan-disulfosäure sich spurenweise in das isomere Lacton der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (nächstes Präparat) umzulagern, kenntlich an der nachher zu beobachtenden Violettrotfärbung mit Alkali. Rasch tritt diese Umlagerung bei vorsichtigem Erwärmen auf den Schmelzpunkt (190—195°) ein. Bringt man die Säure in ein auf 140—150° angeheiztes Bad, so können Schmelzen und Umlagerung bisweilen schon bei dieser Temperatur eintreten.

Lacton der Enolform der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure und sein Methylester (Formeln XXV und XII).

a) 5 gr auf dem Wasserbad getrocknete Dinitro-tolan-disulfosäure wurde während einer Stunde unter zeitweiligem Umrühren bis auf 195° erwärmt und 20 Minuten bei dieser Temperatur gelassen. Die zähe dunkle Schmelze wurde nach dem Erkalten mit 15 cm³ Dimethylsulfat versetzt und 10 Minuten auf 150—160° erhitzt. Nach Erkalten schied sich der Methylester in feinen gelben Krystallen aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Acetylen-tetrachlorid bei 179—180° schmolzen und durch die Mischprobe mit dem auf anderem Wege (aus Dilacton Formel VII, vergl. später) erhaltenen Ester identifiziert wurden. — Will man die Lactonsäure in freier Form gewinnen, so löst man die ursprüngliche Schmelze in wenig Wasser, filtriert nach Bedarf und fällt mit Salzsäure; beim Stehen scheidet sich die (nicht näher untersuchte) Säure in feinen gelben Krystallen ab.

b) 3 gr Kaliumsalz der Dinitro-tolan-disulfosäure wurden in 30 cm³ konz. Schwefelsäure durch Erhitzen auf 150° gelöst und dann mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Eintragen in 70 gr Eis fiel die Lactonsäure aus, welche nach zwei Methoden aufgearbeitet

wurde. Einmal wurde sie mit Dimethylsulfat in den Ester (Formel XII) übergeführt, welcher mit dem aus Dilacton (vergl. später) erhaltenen und analysierten identisch war. Ein anderes Mal wurde die Säure in Methylalkohol gelöst und mit methylalkoholischem Kali behandelt, wobei das violette Trikaliumsalz der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (vergl. später) erhalten wurde.

Dimethylester der Dinitro-tolan-disulfosäure (Formel XXVII).

10 gr freie Dinitro-tolan-disulfosäure werden mit 100 cm³ Dimethylsulfat im Ölbad eine halbe Stunde auf 150—160° erhitzt und nach dem Erkalten mit dem doppelten Volum Alkohol versetzt. Nach einigen Stunden werden die gelben Nädelchen des Esters abgesaugt; Ausbeute 5,1 gr = 48% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Acetylentetrachlorid zeigen sie den Smp. 234—235°.

21,090 mgr Subst. gaben 32,340 mgr CO_2 und 5,380 mgr H_2O
0,1203 gr Subst. gaben 6,71 cm³ N_2 (13°, 734 mm)
6,260 mgr Subst. gaben 0,36 cm³ N_2 (19°, 719 mm)
21,710 mgr Subst. gaben 21,470 mgr $BaSO_4$

$C_{16}H_{12}O_{10}N_2S_2$ Ber. C 42,09 H 2,65 N 6,14 S 14,04%
Gef. „ 41,83 „ 2,85 „ 6,33; 6,36 „ 13,59%

(Eine um H_2O reichere Verbindung würde C 40,5% erfordern.)

Mit wässriger Natronlauge gibt der reine Ester auch beim Erwärmen keine Färbung (Unterschied gegenüber dem Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure-ester).

Dipyridin-verbindung: 0,5 gr Ester wurden im Wasserbad mit 1 cm³ Pyridin kurz erwärmt, die ganze Masse darauf in siedendem Alkohol gelöst und die beim Erkalten ausfallenden hellgelben Krystalle nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 246 bis 247°.

3,490 mgr Subst. gaben 0,299 cm³ (16°, 708 mm)
$C_{26}H_{22}O_{10}N_4S_2$ Ber. N 9,12 Gef. N 9,25%

Dibromid des Dinitro-tolan-disulfosäure-dimethylesters (Formel XVIII).

0,85 gr Dinitro-tolan-disulfosäure-dimethylester werden in wenigen cm³ Nitrobenzol bei 140—150° gelöst und bei dieser Temperatur 0,3 gr (1 Mol.) Brom in 1 cm³ Nitrobenzol zugegeben. Während das Brom aufgenommen wird, trübt sich die Lösung durch Ausscheidung des Dibromids. Nach 25 Minuten lässt man erkalten und vervollständigt die Krystallisation durch Zusatz von Alkohol. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, bildet das Reaktionsprodukt hellgelbliche feine Kryställchen, die je nach Dauer des Erhitzens zwischen 242 und 253° schmelzen.

Diphenylester der Dinitro-tolan-disulfosäure (Formel XXX).

13,9 gr Kaliumsalz der Dinitro-tolan-disulfosäure wurden mit 20 gr Phosphorpentachlorid verrieben und nach Zusatz von einigen cm³ Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad erwärmt. Es bildete sich eine gelbe teigige Masse, welche nach 1½ Stunden in Eiswasser eingerührt wurde, wo das Sulfochlorid bald zu gelben Krystallen erstarrte. Auf Ton im Vakuum getrocknet 7,6 gr. Es wurde in 50 gr Phenol unter Zugabe von 3,8 cm³ Pyridin gelöst und bei 60° nach und nach mit 3,8 cm³ 50-proz. Kalilauge versetzt. Nach 30 Minuten wurde die Masse

unter Rühren in überschüssige verdünnte Natronlauge eingetragen, die ausgeschiedenen gelben Flocken des Esters abgesaugt und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Smp. 185—186°. Die Mischprobe mit Stilbenester (Smp. 193,5°) schmilzt bei 184°.

0,1903 gr Subst. gaben 8,30 cm³ N_2 (11°, 737 mm)
0,2330 gr Subst. gaben 0,1929 gr $BaSO_4$

$C_{26}H_{16}O_{10}N_2S_2$	Ber. N 4,83	S 11,05%
	Gef. „ 5,01	„ 11,37%

Im folgenden werden Abkömmlinge des Dilactons (Formel VII) beschrieben, welche zu Desoxybenzoinderivaten bezw. ihren Enolen und deren Lactonen führen.

Trikaliumsalz der p,p'-Dinitro-desoxybenzoin-o,o'-disulfosäure (Aci-nitro-form) (Formel X).

5 gr Dilacton (Formel VII) werden mit 150 cm³ Methylalkohol und 6 gr konz. Kalilauge (1 : 1) auf dem Wasserbad zwei Stunden am Rückfluss gekocht. Es scheidet sich das dunkelviolette Trikaliumsalz ab, das nach dem Absaugen mit Methylalkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Reinigung wird es in möglichst wenig Wasser gelöst — die Farbe der wässrigen Lösung ist mehr rotviolett — und mit viel Alkohol gefällt.

0,4258 gr Subst. gaben 18,3 cm³ N_2 (10°, 727 mm)
0,1582 gr Subst. gaben 0,1316 gr $BaSO_4$
0,1705 gr Subst. gaben 0,0784 gr K_2SO_4

$C_{14}H_7O_{11}N_2S_2K_3$	Ber. N 4,99	S 11,44	K 20,93%
	Gef. „ 4,90	„ 11,42	„ 20,64%

Die rotviolette wässrige Lösung geht auf Zusatz von einem Äquivalent Mineralsäure in die gelbe Lösung des Dikaliumsalzes über.

Pyridin-verbindung des Dilactons (Formel XI).

3,8 gr Dilacton (Formel VII) werden in 6 cm³ Pyridin durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Nach wenigen Minuten trübt sich die Lösung unter Abscheidung des Anlagerungsproduktes. Aus heissem Wasser wiederholt umkrystallisiert, bildet es gelbliche Krystalle vom Smp. 211—212°.

0,1006 gr Subst. gaben 7,32 cm³ N_2 (13°, 740 mm)
0,2028 gr Subst. gaben 0,1840 gr $BaSO_4$

$C_{19}H_{13}O_{10}N_3S_2$	Ber. N 8,28	S 12,64%
	Gef. „ 8,33	„ 12,46%

Durch Behandlung mit konz. Kalilauge geht die Verbindung in das violette Trikaliumsalz der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure über.

Auch Phenylhydrazin liefert mit dem Dilacton eine krystallisierte Verbindung.

Methylester des Lactons der Enolform der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (Formel XII); vergl. auch Seite 21.

1 gr der vorbeschriebenen Pyridinverbindung des Dilactons wurden mit 8 cm³ Dimethylsulfat 30 Minuten lang auf 160—170° erwärmt und das Reaktionsprodukt nach Erkalten mit Alkohol ausgefällt. Nach

wiederholtem Lösen in Acetylen-tetrachlorid und Fällen mit Alkohol wurde nochmals aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umgelöst. Die gelben Krystalle zeigten den Smp. 180—181° und stimmen nach Aussehen und Mischprobe vollkommen mit dem durch Erhitzen von Dinitro-tolan-disulfosäure und nachfolgende Veresterung erhaltenen Körper überein.

0,0891 gr Subst. gaben 5,15 cm³ N_2 (14°, 737 mm)
0,1517 gr Subst. gaben 0,1599 gr $BaSO_4$
$C_{15}H_{10}O_{10}N_2S_2$ Ber. N 6,34 S 14,50%
Gef. „ 6,56 „ 14,48%

Die Substanz ist leicht löslich in heissem Acetylen-tetrachlorid, weniger leicht in Benzol.

Pyridin-Additionsverbindung: 1,2 gr dieses Esters wurden mit einigen cm³ Pyridin verrührt und nach Beendigung der spontanen Reaktion die Masse in heissem Alkohol gelöst. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 202—203°.

0,1277 gr Subst. gaben 9,08 cm³ N_2 (12°, 732 mm)
$C_{20}H_{15}O_{10}N_3S_2$ Ber. N 8,06 Gef. N 8,09%

Erwärmt man die Pyridinverbindung 15 Minuten mit Dimethylsulfat auf 150—160°, so geht sie wieder in den Ester über.

p, p'-Diamino-tolan-o, o'-disulfosäure (Formel XXIX).

5 gr Kaliumsalz der Dinitro-tolan-disulfosäure werden in 70 cm³ heissem Wasser gelöst und in Portionen zu einer siedenden Lösung von 20 gr Stannochlorid in 60 cm³ Wasser und 40 cm³ konz. Salzsäure hinzugegeben. Nach etwa einer Viertelstunde beginnt die Aminosäure als gelbliches Krystallpulver auszufallen, worauf noch eine Stunde weiter gekocht wird. Am andern Tage wird das Produkt abgesaugt und durch wiederholtes Lösen in wässriger Soda, Ausfällen mit Salzsäure und Waschen mit Wasser gereinigt. Die freie Säure bildet ein hellgelbes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver, welches bei 110° zur Konstanz getrocknet wurde.

0,2206 gr Subst. gaben 14,4 cm³ N_2 (16°, 740 mm)
$C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$ Ber. N 7,61 Gef. N 7,37%

Zur Titration wurde die Säure in Wasser aufgeschlämmt, durch Zusatz eines geringen Überschusses 0,1-n. Natronlauge gelöst und mit 0,1-n. Salzsäure zurücktitriert.

0,3501 gr Subst. verbrauchten 19,1 cm³ 0,1-n. NaOH; ber. 19,02 cm³
0,4115 gr Subst. verbrauchten 22,4 cm³ 0,1-n. NaOH; ber. 22,36 cm³
0,3287 gr Subst. verbrauchten 17,9 cm³ 0,1-n. NaOH; ber. 17,87 cm³ .

Durch Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat wurde die Diacetaminoverbindung dargestellt. Ihr Kaliumsalz zeigt im Gegensatz zum analogen Stilbenderivat keinen Phototropismus.

„*Brillantgelb der Tolanreihe*" (Formel XXXV).

Nach der Vorschrift von *Fierz*[1]) für die Darstellung des Brillantgelbs wurden 0,9 gr Diaminotolan-disulfosäure in 6 cm³ Wasser unter Zugabe von 0,3 gr Soda gelöst und nach Erkalten mit 1,4 cm³ konz.

[1]) Grundlegende Operationen der Farbenchemie Seite 177 f.

Salzsäure ausgefällt. Bei 7° wurde mit 0,4 gr Natriumnitrit innert 1½ Stunden diazotiert. Nach Zugabe von Eis wurden dann 0,6 gr mit Wasser verflüssigtes Phenol zugetropft und auf einmal 1,5 gr Soda in 6 cm³ Wasser hinzugegeben. Nach wenigen Minuten begann der Farbstoff auszukristallisieren. Zur Sicherheit wurde noch ¾ Stunden gerührt, dann auf 70° erwärmt, 3 gr Kochsalz eingerührt und mit soviel Salzsäure versetzt, dass der Farbenumschlag nach blau eben noch nicht eintrat. Nach Erkalten wurde der Farbstoff abgesaugt und auf Ton getrocknet (1,7 gr.). Aus 15 cm³ Wasser umkristallisiert, zeigte er hellgelbe Farbe; er zieht direkt auf Baumwolle mit blassgelber Nuance. Durch Säuren schlägt die Farbe nach blau, durch Alkalien in rot um.

Diphenylester der p,p'-Diamino-stilben-o,o'-disulfosäure (Formel XXXIII).

5 gr Dinitro-stilben-disulfosäure-diphenylester[1]) wurden in 60 cm³ einer 3,3-normalen Lösung von Stannochlorid in Eisessig-Chlorwasserstoff gelöst und eine halbe Stunde gekocht. Dann wurde in überschüssige verdünnte Natronlauge eingetragen und das in gelblichen Flocken ausfallende Amin mit verd. Natronlauge und zuletzt mit Wasser gewaschen. Aus Amylalkohol umkrystallisiert, bildet der Aminoester gelbliche Krystalle, welche zwischen 245 und 250° schmelzen.

0,1984 gr Subst. gaben 9,7 cm³ N_2 (22°, 746 mm)
0,2003 gr Subst. gaben 0,1774 gr $BaSO_4$

$C_{26}H_{22}O_6N_2S_2$ Ber. N 5,36 S 12,27%
Gef. „ 5,40 „ 12,17%

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Eisessig und Amylalkohol. Sie lässt sich diazotieren und mit β-Naphtol zu einem roten Farbstoff kuppeln.

Diphenylester der p,p'-Diacetamino-stilben-o,o'-disulfosäure (Formel XXXIV).

4,3 gr Aminoester (voriges Präparat) wurden mit 40 cm³ Essigsäure-anhydrid und 5 gr Natriumacetat 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Durch kurzes Aufkochen mit Wasser wurde das Acetylderivat gefällt; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Anilin bildete es gelbe verfilzte Nädelchen vom Smp. 298—302°.

0,1669 gr Subst. gaben 7,1 cm³ N_2 (16°, 747 mm)
0,1724 gr Subst. gaben 0,1269 gr $BaSO_4$

$C_{30}H_{26}O_8N_2S_2$ Ber. N 4,62 S 10,57%
Gef. „ 4,85 „ 11,11%

Stilben-o,o'-disulfosäure-diphenylester (Formel XXXII).

34 gr Diamino-stilben-disulfosäure wurden in 11 gr Soda und 200 cm³ Wasser gelöst und mit 28 gr konzentrierter, auf 50 cm³ verdünnter Schwefelsäure in fein verteilter Form ausgefällt. Bei 5—7° wurde innerhalb 2 Stunden mit 15,5 gr Natriumnitrit diazotiert, die feste Diazoverbindung abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und in 180 cm³ abs. Alkohol eingetragen. Nach Zugabe einer Messerspitze Cuprooxyd wurde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. In wenigen Minuten begann die Stickstoffentwicklung und war in einer halben Stunde beendet. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wurde eingedampft und nach Neutralisation mit Soda getrocknet.

20 gr des braunen Salzes wurden rasch mit 30 gr Phosphorpentachlorid verrieben; es entstand eine teigige Masse, welche nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad in Eiswasser eingerührt wurde, wo sie zu bräunlichen Krystallen erstarrte.

[1]) *Green*, Soc. **85**, 1434 (1904).

Das so erhaltene Sulfochlorid (20 gr) wurde in 200 gr Phenol gelöst und bei 60° portionsweise mit 15 cm³ 50-proz. Kalilauge versetzt. Nach 30 Minuten wurde unter Rühren in überschüssige verdünnte Natronlauge eingetragen, der ausgeschiedene Phenylester mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Er wurde mehrmals aus Aceton mit Wasser ausgespritzt und schliesslich aus reinem Aceton in fast farblosen Krystallen vom Smp. 184,5—185° erhalten.

20,400 mgr Subst. gaben 47,125 mgr CO_2 und 8,145 mgr H_2O
0,1788 gr Subst. gaben 0,1651 gr $BaSO_4$

$C_{26}H_{20}O_6S_2$	Ber. C 63,39	H 4,09	S 13,02%
	Gef. „ 63,02	„ 4,47	„ 12,68%

Die Bromierung und Chlorierung verläuft ebenso wenig glatt wie bei den früher beschriebenen Phenylestern der o,o′-Sulfosäuren.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Einwirkung von Halogen auf das Natriumsalz der Dinitrostilben-disulfosäure ergab nur in geringer Menge das erwartete Dihalogenid; als Hauptprodukt bildete sich unterhalb 70° das Brom- resp. Chlor-Monolakton (Lakton der μ-oxy-μ'-Br (Cl)-Dinitrodibenzyl-o-o′-disulfosäure), in der Siedehitze das Dilakton (Dilakton der p-p′-Dinitro-hydrobenzoin-o-o′-disulfosäure).
2. Die Halogenanlagerung an den Phenylester der Dinitrostilben-disulfosäure verläuft sehr schwierig und lieferte Produkte, deren Analyse zwar teilweise auf die Ester-dihalogenide stimmte, für die aber auch die Formel der Isomeren Dihalogen-phenolester der Dinitrostilben-disulfosäure in Betracht gezogen werden musste.
3. Ausarbeitung einer Darstellungsmethode für den Dinitrostilben-disulfo-dimethylester.
4. Darstellung und Untersuchung der Dihalogenide des Dinitrostilben-disulfo-dimethylesters. Dieselben spalten beim Behandeln mit Pyridin keinen Halogenwasserstoff ab, sondern gehen in die Pyridinverbindungen des Dibromids resp. Dichlorids über. Mit 2 Mol Alkali in der Kälte ergeben diese die Kaliumsalze der entsprechenden Dihalogenid-sulfosäure, mit 4 Mol Alkali unter Abspaltung von Halogen Dinitrostilben-disulfosaures Kalium zurück.
5. Der Diacetylaminostilben-disulfo-diphenylester sowie der Diphenylester der Stilben-disulfosäure lieferten bei der Halogenierung keine definierbaren Produkte.
6. Die Pyridinanlagerungsprodukte der Sulfoaktone der Diphenyläthanreihe gehen mit Dimethylsulfat unter Abspaltung des Pyridins in die entsprechenden Äthylenverbindungen über. So bilden sich:

a) Aus der Pyridinverbindung des Brommonolaktons (Natriumsalz des Laktons der μ-oxy-μ'-Br-p-p'-Dinitro-dibenzyl-o-o'-disulfosäure) der Methylester der Dinitro-μ-Bromstilbendisulfosäure.

b) Aus der Pyridinverbindung des Dilaktons (Dilakton der p-p'-Dinitro-hydrobenzoin-o-o'-disulfosäure) der Methylester der Laktonform der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure.

7. Das p-p'-Dinitro-o-o'-disulfo-hydrobenzoin sowie die μ-oxy-μ'-Br-p-p'-Dinitro-dibenzyl-o-o'-disulfosäure sind, wenigstens in alkalischer Lösung, nicht existenzfähig. Sie gehen unter Wasserabspaltung in die entsprechenden Stilbenderivate über. Unter den Reaktionsbedingungen bilden sich aus diesen Verbindungen durch weitere Umlagerungen:

a) Aus dem Brommonolakton (Natriumsalz des Laktons der μ-oxy-μ'-Br-p-p'-Dinitro-dibenzyl-o-o'-disulfosäure) das Kaliumsalz der Dinitrotolandisulfosäure.

b) Aus dem Dilakton (Dilakton der p-p'-Dinitrohydrobenzoin-o-o'-disulfosäure) das blaurote Trikaliumsalz der aci-Form der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure.

8. Die Umwandlung des Brommonolaktons in das Dilakton verläuft nur zu etwa 50%. Daneben bildet sich Dinitrostilbendisulfosäure zurück.

9. Eingehende Untersuchung und Charakterisierung der Dinitrolandisulfosäure.

Beim Schmelzen oder Erhitzen in Schwefelsäure lagert sie sich um zum Lakton der Enolform der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure.

10. Darstellung des „Brillantgelbs der Tolanreihe".

Neu dargestellt und beschrieben wurden folgende Verbindungen.

1. Dilakton der p-p'-Dinitro-μ-μ'-dioxy-dibenzyl-o-o'-disulfosäure.
2. Dessen Pyridinverbindung.
3. Methylester des Laktons der Enolform der p-p'-Dinitro-desoxy-benzoin-o-o'-disulfosäure.
4. Dessen Pyridinverbindung.
5. Trikaliumsalz der aci-Form der p-p'-Dinitro-desoxy-benzoin-o-o'-disulfosäure.
6. Natriumsalz des Laktons der μ-oxy-μ'-Br-p-p'-Dinitro-dibenzyl-o-o'-disulfosäure.
7. Kaliumsalz des Laktons der μ-oxy-μ'-Br-p-p'-Dinitro-dibenzyl-o-o'-disulfosäure.

8. Substanz von der wahrscheinlichen Konstitution des Sulfanilids des Laktons der Enolform der p-p′-Dinitrodesoxybenzoin-o-o′-disulfosäure.
9. Halogenierungsprodukte des Diphenylesters der Dinitrostilbendisulfosäure.
10. Dimethylester der p-p′-Dinitrostilben-o-o′-disulfosäure.
11. Dessen Pyridinverbindung.
12. Dessen Phenylhydrazinverbindung.
13. Dibromid des p-p′-Dinitrostilben-o-o′-disulfo-dimethylesters.
14. Pyridinverbindung dieses Dibromids.
15. Dikaliumsalz des Dibromids der p-p′-Dinitrostilben-o-o′-disulfosäure.
16. Dichlorid des p-p′-Dinitrostilben-o-o′-disulfodimethylesters.
17. Pyridinverbindung dieses Dichlorids.
18. Dikaliumsalz des Dichlorids der p-p′-Dinitrostilben-o-o′-disulfosäure.
19. Dimethylester der p-p′-Dinitro-Bromstilben-o-o′-disulfosäure.
20. Pyridinverbindung dieses Esters.
21. Dikaliumsalz der p-p′-Dinitrolan-o-o′-disulfosäure.
22. Freie p-p′-Dinitrolan-o-o′-disulfosäure.
23. Dimethylester der p-p′-Dinitrolan-o-o′-disulfosäure.
24. Pyridinverbindung dieses Esters.
25. Dibromid des Dimethylesters der p-p′-Dinitrotolan-o-o′-disulfosäure.
26. Diphenylester der p-p′-Dinitrolan-o-o′-disulfosäure.
27. p-p′-Diaminotolan-o-o′-disulfosäure.
28. p-p′-Diacetaminotolan-o-o′-disulfosäure.
29. „Brillantgelb der Tolanreihe“.
30. p-p′-Diaminostilben-o-o′-disulfo-diphenylester.
31. p-p’-Diacetaminostilben-o-o′-disulfo-diphenylester.
32. Stilben-o-o′-disulfo-diphenylester.

Curriculum vitae.

Ich, Eduard Peyer, wurde am 30. April des Jahres 1898 in Basel geboren als Sohn des Postbureauchefs Joseph Peyer und der Theresia geb. John. Nach Absolvierung der Primarschule trat ich 1909 in das Basler Gymnasium ein und erwarb im Frühling 1917 an dieser Anstalt das Maturitätszeugnis. Im darauffolgenden Sommersemester bezog ich die hiesige Universität, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Nach gründlicher anorganisch-analytischer Vorbildung bei Herrn Prof. Dr. Fichter bestand ich Ende Wintersemester 1918/19 das Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie, durch Herrn Prof. Dr. H. Rupe in die Kenntnis der organisch-präparativen Methoden eingeführt, Ende Sommersemester 1920 das Vorexamen in organischer Chemie.

Im Wintersemester 1920/21 begann ich dann unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli die Ausarbeitung vorliegender Dissertation, die im Wintersemester 1923/24 abgeschlossen wurde.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, E. Bernoulli, E. St. Faust, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, J. Landmann, R. Michels, St. Bauer, H. Rupe, P. Ruggli, F. Rintelen, C. Schmidt, G. Senn, O. Schüepp, H. Zickendraht.

Allen meinen verehrten Lehrern, ganz besonders Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, der mir bei der Ausarbeitung meiner Dissertation mit Rat und Hilfe beistand, spreche ich meinen herzlichen Dank aus.